

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Q

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



09/762847

REC'D	05 OCT 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

EP99/5639

Die Haarmann & Reimer GmbH in Holzminden/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Odorierung von Gas"

am 17. August 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die Haarmann & Reimer GmbH in Holzminden/Deutschland und die Ruhrgas AG in Essen, Ruhr/Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 10 K und C 10 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 24. Juni 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

W. Holz



Aktenzeichen: 198 37 066.0

Odorierung von Gas

5

Durch thermische Verfahren gewonnene Stadt- und Kokereigase enthielten intensiv riechende Komponenten und besaßen deshalb einen starken Eigengeruch, so daß austretendes Gas leicht wahrgenommen werden konnte.

10

Aufgrund seiner Herkunft (Erdgas) und eines höheren Reinheitsgrades ist das heute im öffentlichen Netz verwendete Gas an sich nahezu geruchslos; wenn Leckagen nicht rechtzeitig bemerkt werden, bauen sich schnell explosionsfähige Gas/Luft-Gemische mit hohem Gefahrenpotential auf. Aus Sicherheitsgründen wird Gas deswegen durch Zusatz von Riechstoffen odorisiert. So ist in Deutschland vorgeschrieben, daß alle Gase, welche keinen genügenden Eigengeruch besitzen und in der öffentlichen Gasversorgung verteilt werden (DVGW-Arbeitsblatt G 260), nach dem DVGW-Arbeitsblatt G 280 odoriert werden; DVGW = Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V., Eschborn. Diese Odoriermittel sind auch noch in großer Verdünnung wahrnehmbar und rufen aufgrund ihres außergewöhnlich unangenehmen Geruchs wunschgemäß eine Alarmassoziation beim Menschen hervor. In Deutschland werden zur Zeit etwa 90 % des Brauchgases mit Tetrahydrothiophen (THT) odorisiert ($12 - 25 \text{ mg/m}^3$); daneben ist auch noch die Odorierung mit Mercaptanen oder Thioethern üblich.

20

THT und Mercaptane sind für eine zuverlässige Odorierung von Gas hervorragend geeignet. Im Zuge eines sensibleren Umgangs mit der Umwelt ist jedoch zu beachten, daß bei der Verbrennung derart odorierter Gase Schwefeldioxid als Verbrennungsprodukt anfällt - an jeder einzelnen Brennstelle nur wenig, landesweit gesehen aber einige hundert Tonnen pro Jahr. Man würde diesen Nachteil gerne überwinden, hat dabei aber eine Reihe von Forderungen zu erfüllen:

25

30

1. Der Geruch soll unangenehm und unverwechselbar sein (aus Küche und Haushalte geläufige Riechstoffe scheiden aus). Er soll bei Menschen, die ausgetretenes Gas riechen, eine Alarmassoziation hervorrufen.
 - 5 2. Jede Person mit durchschnittlichem Riechvermögen und durchschnittlicher physiologischer Kondition muß den Geruch wahrnehmen können.
 - 10 3. Die Warngeruchsstufe (= mittlere Geruchsintensivität) muß erreicht werden, bevor die Zündgrenze oder ein kinetischer Kohlenmonoxid-Gehalt erreicht ist.
 4. Das Odoriermittel soll möglichst ungiftig sein und darf keine toxischen Verbrennungsprodukte bilden.
 - 15 5. Das Odoriermittel soll eine hohe Flüchtigkeit aufweisen und möglichst rückstandsfrei verdampfen.
 6. Ein geeignetes Odoriermittel darf weder bei winterlichen Temperaturen ~~kondensieren noch sich entmischen noch an metallischen Leitungen haften.~~
 - 20 7. Das Odoriermittel soll rückstandsfrei verbrennen.
 8. Das Odoriermittel soll lagerstabil und gegenüber dem Gas sowie gegenüber den Anlagen chemisch beständig sein. Es darf weder die Korrosion fördern noch übliche Dichtungen angreifen.
- 25 Man hat bereits Anstrengungen unternommen, neue Gasodoriermittel bereitzustellen.
So wurden beispielsweise vorgeschlagen
- 30
- Alkylacrylate, Vinyl- bzw. Alkylether und deren Mischungen (JP 76-7481),
 - n-Valeriansäure, gegebenenfalls in Kombination mit Ethylacrylat und/oder Triethylamin (JP 76-34 841),

- Mischungen aus Schwefelverbindungen und aliphatischem Aldehyd (JP 78-35 562),
- 5 - Cyclohexen (JP 83-42 235),
- Norbornenderivate (JP 87-1998) und
 - gesättigte Ether, gesättigte Ester sowie deren Mischungen mit Mercaptanen.

10

Es wurde nun gefunden, daß man durch Zusätze von

15

- A. Acrylsäure-C₁-C₁₂-, vorzugsweise -C₁-C₈-alkylestern,
- B. Stickstoffverbindungen und gegebenenfalls
- C. Antioxidantien

20

fortschrittlich odoriertes Gas erhält, das die wünschenswerten Eigenschaften weitgehend in sich vereinigt. Das neue Odoriermittel kann dem Gas in gleicher Größenordnung wie schwefelhaltige Verbindungen zugesetzt werden und erzeugt bei der Verbrennung keine korrosionsfördernden Produkte.

25

Die Acrylsäureester A umfassen Acrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -n-butyl-, -isobutyl-, -tert.-butyl-, -pentyl-, -hexyl-, -heptyl-, -octyl- und -dodecylester. In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Komponente A Mischungen aus Acrylsäure-C₁-C₆-alkylestern eingesetzt; eine besonders bevorzugte Kombination enthält nebeneinander Acrylsäuremethyl- und -ethylester. Die Acrylatmischungen können die niederen und die höheren Ester jeweils im Gewichtsverhältnis von 9:1 bis 30 1:9, vorzugsweise 7:3 bis 3:7 enthalten.

Bevorzugte Stickstoffverbindungen B umfassen vor allem Verbindungen

- mit einem Flammpunkt über 20°C, vorzugsweise über 40°C (gemessen nach ISO 2719),

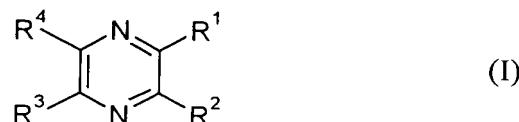
5
 - mit einem Molekulargewicht von 80 bis 160, vorzugsweise 110 bis 145,
 - mit einem Siedepunkt von 90 bis 210, vorzugsweise 110 bis 165°C.

Die Stickstoffverbindungen B umfassen beispielsweise

10

Lactone wie Caprolacton

Nitrile wie 2-Nonennitril und Verbindungen der Formel



15

wobei

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl stehen.

20

Bevorzugte Verbindungen (I) sind z.B. 2-Methylpyrazin, 2,3-Dimethylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2,3,5-Trimethylpyrazin, Tetramethylpyrazin, 2-Ethylpyrazin, 2,3-Diethylpyrazin, 5,2-Methylethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin, 5,2,3-Methyldiethylpyrazin und 3,5,2- sowie 3,6,2-Dimethylethylpyrazin, 2,3-Methylethylpyrazin und Tetramethylpyrazin sind bevorzugt.

Die Stickstoffverbindungen B können in Mengen von 1 bis 100, vorzugsweise 30 bis 100, insbesondere 10 bis 50 Gewichtsteilen pro 1 000 Gewichtsteile A eingesetzt werden

30

Die Odoriermittel können zum Schutz vor unerwünschter Oxidation Antioxidantien enthalten, wie sie beispielsweise bei Römpf-Lexikon Chemie Version 1.3 beschrieben sind. Bevorzugte Antioxidantien umfassen Butylhydroxyanisol, Jonol = tert.-Butylhydroxytoluol, Hydrochinonmonomethylether und α -Tocopherol.

5

Die Antioxidantien C werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2, speziell 0,1 bis 1 Gewichtsteilen pro 1 000 Gewichtsteile A eingesetzt.

10

Bevorzugte Gasodorierungsmittel können beispielsweise folgende Zusammensetzungen besitzen:

Beispiel 1

Ethylacrylat	600 g
Methylacrylat	360 g
5,2,3-Methyldiethylpyrazin	39 g
Jonol	1 g

Beispiel 2

5

Ethylacrylat	535 g
Methylacrylat	400 g
2-Methylpyrazin	64 g
Jonol	1 g

Beispiel 3

Ethylacrylat	320 g
Methylacrylat	637 g
3,5(6),2-Dimethylethylpyrazin	42 g
Jonol	1 g

10

Beispiel 4

Ethylacrylat	460 g
Methylacrylat	460 g
2,6-Dimethylpyrazin	79 g
Jonol	1 g

Beispiel 5

Ethylacrylat	520 g
Methylacrylat	459 g
2,3,5-Trimethylpyrazin	20 g
Jonol	1 g

Beispiel 6

5

Ethylacrylat	885 g
Methylacrylat	100 g
2,3-Methylethylpyrazin	14 g
Jonol	1 g

Beispiel 7

Ethylacrylat	700 g
Methylacrylat	274 g
2,3-Dimethylpyrazin	25 g
Jonol	1 g

10

Beispiel 8

Ethylacrylat	350 g
Methylacrylat	600 g
Tetramethylpyrazin	49 g
Jonol	1 g

Beispiel 9

Ethylacrylat	144 g
Methylacrylat	800 g
2-Ethylpyrazin	56 g

Beispiel 10

5

Ethylacrylat	615 g
Methylacrylat	300 g
5,2-Methylethylpyrazin	85 g

Beispiel 11

Ethylacrylat	320 g
Methylacrylat	649 g
3,5(6),2-Dimethylethylpyrazin	15 g
<u>2,3-Dimethylethylpyrazin</u>	<u>15 g</u>
Jonol	1 g

10

Beispiel 12

Ethylacrylat	120 g
Methylacrylat	807 g
2-Ethylpyrazin	30 g
5,2-Methylethylpyrazin	42 g
Jonol	1 g

Beispiel 13

Ethylacrylat	520 g
Methylacrylat	434 g
2,6-Dimethylpyrazin	20 g
2,3-Methylethylpyrazin	25 g
Jonol	1 g

Beispiel 14

5

Ethylacrylat	320 g
Methylacrylat	633 g
2,3-Diethylpyrazin	34 g
2,3-Methylethylpyrazin	12 g
Jonol	1 g

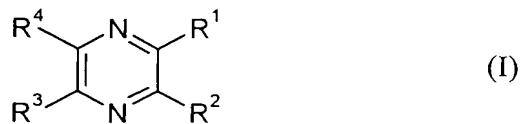
Beispiel 15

Ethylacrylat	759 g
Methylacrylat	200 g
2-Methylpyrazin	30 g
Tetramethylpyrazin	10 g
Jonol	1 g

Patentansprüche

1. Verfahren zum Odorieren von Gas durch Zusatz
 - 5 A. mindestens eines Acrylsäure-C₁-C₁₂-alkylesters,
 - B. mindestens einer N-Verbindung mit einem Siedpunkt von 90 bis 210°C und einem Molekulargewicht von 80 bis 160 und gegebenenfalls
 - 10 C. eines Antioxidans.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wonach man mindestens 2 verschiedene Acrylsäureester A zusetzt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, wonach man als Komponente A eine Mischung aus zwei unterschiedlichen Acrylsäure-C₁-C₆-alkylestern zusetzt.

4. ~~Verfahren nach Anspruch 3, wonach das Gewichtsverhältnis der beiden Acrylsäureester-Klassen 9:1 bis 1:9 beträgt.~~
- 20 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, wonach man als Komponente B eine Verbindung der Formel



25 einsetzt, wobei

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

30

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, wonach die Komponente B in einer Menge von 1 bis 100 Gewichtsteilen pro 1 000 Gewichtsteile A eingesetzt wird.
- 5 7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, wonach die Komponente C in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsteilen pro 1 000 Gewichtsteile A eingesetzt wird.
8. Nach Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6 odoriertes Gas.

10

Odorierung von Gas

Z u s a m m e n f a s s u n g

Eine Kombination von Acrylsäure und Stickstoffverbindungen eignet sich hervorragend zu einer schwefelfreien Odorierung von Gas.

